

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : B05D 7/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38234 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. December 1996 (05.12.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02233 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Mai 1996 (24.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 19 667.8 30. Mai 1995 (30.05.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE], Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Joachim [DE/DE]; Johann-Scheibler-Strasse 14, D-42897 Remscheid (DE). STRANGHÖNER, Dieter [DE/DE]; Hobeuken 36, D-45549 Sprockhövel (DE). ENGEL, Dieter [DE/DE]; Nettenberg 63, D-42349 Wuppertal (DE). KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauss-Allee 33, D-42289 Wuppertal (DE). KÜHHIRT, Walter [DE/DE]; Ackerstrasse 16, D-42857 Remscheid (DE). KIMPEL, Matthias [DE/DE]; Lindenbergstrasse 11, D-58332 Schwelm (DE). SIEVER, Friedrich-Ludwig [DE/DE]; Obermauerstrasse 14, D-58332 Schwelm (DE). (74) Anwalt: HRABAL, Ulrich; Türk Gille Hrabal Leifert, Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: MULTI-COAT PAINTING PROCESS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MEHRSCICHTLACKIERUNG (57) Abstract <p>A process for multi-coat painting in which a primer of an electrophoretically depositable aqueous coating agent (I) is electrophoretically applied to an electrically conductive substrate and then stoved, whereon a colouring and/or effect-producing paint undercoat made of an aqueous coating agent (II) is applied and stoved before it is coated with one or more clear lacquer topcoats, in which: a) the coating agent (I) used is one which provides an electrically conductive primer when stoved, b) the undercoat is provided by electrophoretic deposition from an electrophoretically depositable aqueous coating agent (II), c) the total dry coating thickness of the clear lacquer coat(s) is 40 to 80 μm, and d) the total dry coating thickness of the multi-coat paint 80 to 110 μm.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, bei dem auf einem elektrisch leitfähigen Substrat eine Grundierung aus einem elektrisch leitfähigen wässrigen Überzugsmittel (I) elektrophoretisch aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf eine Farb- und/oder effektgebende Basislackerschicht aus einem wässrigen Überzugsmittel (II) aufgebracht und eingebrannt wird und diese mit einer oder mehreren Klarlacküberzügen versehen wird, wobei man a) als Überzugsmittel (I) ein solches verwendet, das zu einer im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähigen Grundierungsschicht führt b) die Basislackerschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wässrigen Überzugsmittel (II) durch elektrophoretische Abscheidung gebildet wird c) die Gesamttrockenschichtdicke der Klarlackerschicht oder Klarlackerschichten bei 40 bis 80 μm liegt und d) die Gesamttrockenschichtdicke der Mehrschichtlackierung bei 80 bis 110 μm liegt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Mehrschichtlackierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung leitfähiger, insbesondere metallischer Substrate, das besonders zur Kraftfahrzeuglackierung geeignet ist.

Heutige, hochwertige Kraftfahrzeugserienlackierungen bestehen im allgemeinen aus einer elektrophoretisch aufgetragenen vor Korrosion schützenden Grundierung und nachfolgend durch Spritzlackierung aufgetragenen Folgeschichten bestehend aus einer Füllerschicht und einer anschließend aufgetragenen dekorativen Zwecken dienenden Lackierung aus farb- und/oder effektgebender Basislacksschicht und einer die Oberfläche versiegelnden schützenden Klarlacksschicht.

Die Gesamtschichtdicke derartiger Kraftfahrzeuglackierungen liegt in der Praxis zwischen 90 und 130 μm , die sich als Summe aus 15 bis 25 μm Schichtdicke für die Grundierung, 30 bis 40 μm für die Füllerschicht, 10 bis 25 μm für die Basislacksschicht und 30 bis 40 μm für die Klarlacksschicht ergibt. Diese Schichtdicken werden erheblich überschritten wenn Lackierungen mit besonders gutem optischem Erscheinungsbild, d.h. mit herausragendem Glanz und Decklackstand beispielsweise bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen der Ober- und Luxusklasse erzielt werden sollen. In der DE-A-42 15 070 und in der DE-A-38 39 905 wird beispielsweise der Auftrag mehrerer Klarlacksschichten auf eine Basislacksschicht beschrieben. Es ergeben sich dann Schichtdicken von 120 μm und darüber, z.B. bis zu 170 μm , was aus Gründen der Materialersparnis und Gewichtersparnis am fertigen Fahrzeug unerwünscht ist.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere Kraftfahrzeuglackierungen, die den Anforderungen eines herausragenden Glanzes und Decklackstandes genügen, ohne das normale Maß der Gesamtschichtdicken von Kraftfahrzeuglackierungen zu überschreiten und ohne dabei Nachteile im

Gesamteigenschaftsniveau hinnehmen zu müssen.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe überraschenderweise gelöst werden kann durch ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, bei dem auf einem elektrisch leitfähigen Substrat eine Grundierung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (I) elektrophoretisch aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem wäßrigen Überzugsmittel (II) aufgebracht und eingebrannt wird und diese mit einem oder mehreren Klarlacküberzügen versehen wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) als Überzugsmittel (I) ein solches verwendet, das zu einer im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähigen Grundierungsschicht führt,
- b) die Basislackschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (II) durch elektrophoretische Abscheidung gebildet wird,
- c) die Gesamttrockenschichtdicke der Klarlackschicht oder Klarlacksschichten bei 40 bis 80 μm liegt und
- d) die Gesamttrockenschichtdicke der Mehrschichtlackierung bei 80 bis 110 μm liegt.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung wird eine Klarlackschicht mit hoher Dicke von 40 bis 80 μm , bevorzugt von 50 bis 60 μm bereitgestellt. Diese wird auf die eingebrannte Basislackschicht aufgetragen werden. Die Klarlackschicht kann aus einer oder mehreren Schichten bestehen, wobei die erste Klarlackschicht bevorzugt vor Auftrag der weiteren Klarlacksschichten eingebrannt wird. Mehrere Klarlacksschichten können aus dem gleichen oder aus verschiedenen Klarlacküberzugsmitteln erstellt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als elektrophoretisch abscheidbare, jedoch voneinander verschiedene Überzugsmittel (I) und (II) an sich bekannte anodisch oder kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke (ETL) verwendet werden zur Erzeugung der ersten und zweiten Überzugsschicht, wobei gilt, daß das elektrophoretisch

abscheidbare Überzugsmittel (I) Bestandteile enthält, die der ersten Überzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem von (I) verschiedenen elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen, und daß das elektrophoretisch abscheidbare Überzugsmittel (II) farb- und/oder effektgebende Pigmente enthält.

Bei den Überzugsmitteln (I) und (II) handelt es sich um wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10 bis 20 Gew.-%. Dieser besteht aus üblichen Bindemitteln, wobei zumindest ein Teil der Bindemittel ionische und/oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie gegebenenfalls zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen trägt, sowie gegebenenfalls vorhandenen Vernetzern, elektrisch leitfähigen Bestandteilen, Füllstoffen, Pigmenten und lacküblichen Additiven.

Die ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen der Bindemittel können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z.B. saure Gruppen, wie -COOH , $\text{-SO}_3\text{H}$ und/oder $\text{-PO}_3\text{H}_2$ und die entsprechenden, mit Basen neutralisierten anionischen Gruppen sein. Sie können auch kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z.B. basische Gruppen, bevorzugt stickstoffhaltige basische Gruppen sein; diese Gruppen können quarternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z.B. einer organischen Monocarbonsäure, wie z.B. Ameisensäure oder Essigsäure in ionische Gruppen überführt. Beispiele sind Amino-, Ammonium-, z.B. quartäre Ammonium-, Phosponium-, und/oder Sulfonium-Gruppen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können zur Herstellung der ersten und/oder zweiten Überzugsschicht beispielsweise die üblichen anionische Gruppen enthaltenden anodisch abscheidbaren Elektrotauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL) verwendet werden. Beispiele sind solche, wie sie in der DE-A-28 24 418 beschrieben werden. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, (Meth)acrylcopolymerharzen, Maleinatölen oder Polybutadienölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse (M_w) von

beispielsweise 300- 10000 und einer Säurezahl von 35 - 300 mg KOH/g. Insbesondere für die Erzeugung der zweiten Überzugsschicht werden als anodisch abscheidbare Bindemittel bevorzugt solche auf Basis von Polyestern oder (Meth)acrylcopolymerharzen eingesetzt. Die Bindemittel tragen -COOH, -SO₃H und/oder -PO₃H₂-Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Bindemittel können selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. Die Lacke können daher auch übliche Vernetzer enthalten, z.B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Ebenfalls im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar zur Herstellung der ersten und/oder zweiten Überzugsschicht sind die üblichen kathodischen Elektrotauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer Bindemittel. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Beispiele für solche Basisharze sind Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte sowie die bei der Erzeugung der zweiten Überzugsschicht bevorzugt eingesetzten Amino(meth)acrylatharze. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten.

Beispiele für in kathodischen Tauchlack (KTL)-Bädern einsetzbare Basisharze und Vernetzer sind in der EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-0 333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US 3 922 253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-0 414 199, EP-A-0 476 514 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden sogenannte "non-yellowing"-KTL-Systeme eingesetzt, die eine Vergilbung oder Verfärbung

der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierungen beim Einbrennen vermeiden. Beispielsweise handelt es sich dabei um mittels speziell ausgewählter blockierter Polyisocyanate vernetzende KTL-Systeme, wie beispielsweise in EP-A-0 265 363 beschrieben.

Das Elektrotauchlack(ETL)-Überzugsmittel (I) enthält elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile. Sie sollen der ersten Überzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus dem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand, beispielsweise zwischen 10^3 und 10^8 Ohm.cm verleihen. Beispiele für derartige Bestandteile sind teilchenförmige anorganische oder organische elektrische Leiter oder Halbleiter, wie beispielsweise Eisenoxidschwarz, Graphit, Leitfähigkeitsruß, Metallpulver, z.B. aus Aluminium, Kupfer oder Edelstahl, Molybdändisulfid oder auch Polymere mit elektrischer Leitfähigkeit, wie z.B. bevorzugt Polyanilin. Beispiele für derartige Bestandteile enthaltende Elektrotauchlacke, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, findet man in US 3 674 671, GB 2 129 807, EP-A-0 409 821 und EP-A-0 426 327. Die elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile sind in dem ETL-Überzugsmittel (I) in einer derartigen Menge enthalten, daß der gewünschte spezifische Widerstand der daraus abgeschiedenen Überzugsschicht im eingebrannten Zustand erreicht wird. Bezogen auf den Festkörpergehalt des ETL-Überzugsmittels (I) beträgt der Anteil des oder der elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile beispielsweise zwischen 1 und 30 Gew.-%. Der Anteil kann vom Fachmann leicht ermittelt werden; er ist beispielsweise abhängig vom spezifischen Gewicht, der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Teilchengröße der eingesetzten elektrischen Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile. Es können ein oder mehrere dieser Bestandteile in Kombination vorliegen.

Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer sowie den im ETL-Überzugsmittel (I) enthaltenen, der ersten Überzugsschicht im eingebrannten Zustand elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteilen und den im Fall des ETL-Überzugsmittels (II) enthaltenen farb- und/oder effektgebenden Pigmenten können die ETL-

Überzugsmittel (I) und (II) Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Selbstverständlich kann auch das ETL-Überzugsmittel (I) Pigmente enthalten. Als Pigmente kommen beispielsweise die üblichen anorganischen und/oder organischen Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z.B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente in Frage. Beispiele für Schwarzpigmente sind grobteilige Kohle, durch unvollständige Verbrennung erzeugter freinteiliger Ruß, durch katalytische oder thermische Zersetzung von flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen gewonnener grobteiliger Ruß. Beispiele für Füllstoffe sind Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid.

Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z.B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-Bädern verwendbare Pastenharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469 497 beschrieben. Insbesondere im Fall der für die Erzeugung der zweiten Überzugsschicht bevorzugt eingesetzten ATL-Überzugsmittel ist es möglich, Pigmentpasten zu verwenden, wie sie in den dem Fachmann bekannten zur Herstellung von Zweischichtlackierungen des Basislack/Klarlack-Typs geeigneten Wasserbasislacken verwendet werden. Derartige Pigmentpasten können erhalten werden durch Anreiben der Pigmente in einem speziellen wasserverdünnbaren Pastenharz. Ein Beispiel für ein derartiges bevorzugt einsetzbares Pastenharz auf Basis eines anionisch stabilisierten Polyurethanharzes findet sich in der DE-A-40 00 889.

Als Additive sind die üblichen Additive möglich, wie sie insbesondere für ETL-Überzugsmittel bekannt sind. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel, Lösemittel, insbesondere jedoch Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

Es ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, als ETL-Überzugsmittel

(I) ein KTL-Überzugsmittel und als ETL-Überzugsmittel (II) ein ATL-Überzugsmittel zu verwenden.

Als Klarlacküberzugsmittel für die Erzeugung der dritten und gegebenenfalls weiterer Überzugsschichten sind grundsätzlich alle üblichen Klarlacke oder transparent farbig oder farblos pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Dabei kann es sich um ein- oder mehrkomponentige Klarlacküberzugsmittel handeln. Sie können lösemittelfrei (flüssig oder als Pulverklarlack) sein, oder es kann sich um Systeme auf der Basis von Lösemitteln handeln oder es handelt sich um wasserverdünnbare Klarlacke, deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z.B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch, stabilisiert sind. Bei den wasserverdünnbaren Klarlacksystemen kann es sich um wasserlösliche oder in Wasser dispergierte Systeme, beispielsweise Emulsionssysteme oder Pulverslurry-Systeme handeln. Die Klarlacküberzugsmittel härten beim Einbrennen unter Ausbildung kovalenter Bindungen infolge chemischer Vernetzung aus.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Klarlacken handelt es sich um übliche Klarlacküberzugsmittel, die ein oder mehrere übliche Basisharze als filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Basisharze nicht selbstvernetzend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Basisharzkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende Bindemittel (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder (Meth)acryl-Copolymer-Harze verwendet werden. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Basisharze, d.h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Basisharze komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Basisharz und Vernetzer sind: Carboxyl/Epoxid, an Kohlenstoff oder Silizium direkt gebundenes Hydroxyl/Methylolether, an Kohlenstoff oder Silizium direkt gebundenes Hydroxyl/freies und/oder blockiertes Isocyanat, (Meth)acryloyl/CH-acide Gruppe. In diesem Zusammenhang sind unter direkt an Silizium gebundenen Hydroxylgruppen auch latente Silanolgruppen, wie z.B. Alkoxysilangruppen, zu verstehen. Sofern miteinander verträglich,

können auch mehrere solcher komplementären Funktionalitäten in einem Klarlack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Klarlacken verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Neben den chemisch vernetzenden Bindemitteln sowie gegebenenfalls Vernetzern können die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Klarlacke lackübliche Additive, wie z.B. Katalysatoren, Verlaufsmittel, Farbstoffe, insbesondere jedoch Rheologiesteuerer, wie Mikrogele, NAD (= non-aqueous-dispersions), disubstituierte Harnstoffe ("sagging control agents"), sowie Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien enthalten.

Beispiele für ein- (1K) und zweikomponentige (2K) nicht-wäßrige Klarlackssysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Klarlack eingesetzt werden können, findet man in DE-A-38 26 693, DE-A-40 17 075, DE-A-41 24 167, DE-A-41 33 704, DE-A-42 04 518, DE-A-42 04 611, EP-A-0 257 513, EP-A-0 408 858, EP-A-0 523 267, EP-A-0 557 822, WO-92 11 327.

Beispiele für ein- (1K) oder zweikomponentige (2K) Wasserklarlackssysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Klarlack eingesetzt werden können, findet man in DE-A-39 10 829, DE-A-40 09 931, DE-A-40 09 932, DE-A-41 01 696, DE-A-41 32 430, DE-A-41 34 290, DE-A-42 03 510, EP-A-0 365 098, EP-A-0 365 775, EP-A-0 496 079, EP-A-0 546 640.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzeugung der transparenten Überzugsschicht bevorzugt eingesetzten Pulverklarlackssysteme findet man in EP-A-0 509 392, EP-A-0 509 393, EP-A-0 522 648, EP-A-0 544 206, EP-A-0 555 705, DE-A-42 22 194, DE-A-42 27 580.

Der transparente Überzug kann in einer einzigen Schicht oder in Form von mehreren Schichten aus dem gleichen oder aus mehreren verschiedenen transparenten Überzugsmitteln aufgebracht werden. Zweckmäßig wird die transparente Überzugsschicht jedoch als dritte Schicht aus nur einem Klarlacküberzugsmittel aufgebracht. Bevorzugt werden dabei solche Klarlacküberzugsmittel verwendet, die eine möglichst geringe Ablaufneigung besitzen, beispielsweise festkörperreiche Klarlacke mit

entsprechend eingestelltem rheologischen Verhalten. Besonders bevorzugt sind Pulverklarlacke.

Als Substrat für das erfindungsgemäße Verfahren sind elektrisch leitfähige Materialien, wie beispielsweise Metalle geeignet. Insbesondere geeignet sind z.B. Automobilkarossen oder Teile davon, sie können aus vorbehandeltem oder unvorbehandeltem Metall oder elektrisch leitendem oder mit einer elektrisch leitfähigen Schicht versehenen Kunststoff bestehen. Auf diese Substrate wird die erste Überzugsschicht aus dem wäßrigen Überzugsmittel (I) elektrophoretisch in üblicher Weise in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 5 bis 15 μm abgeschieden und beispielsweise bei Temperaturen zwischen 130 und 180°C eingebrannt.

Auf das so erhaltene mit einer einen spezifischen Widerstand von insbesondere 10^3 bis 10^8 Ohm.cm aufweisenden ETL-Schicht versehene Substrat wird die zweite Überzugsschicht aus einem zweiten von (I) verschiedenen elektrophoretisch abscheidbaren farb- und/oder effektgebenden Überzugsmittel (II) in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 10 bis 45 μm , bevorzugt zwischen 15 und 30 μm aufgetragen und ebenfalls beispielsweise bei Temperaturen zwischen 130 und 180°C eingebrannt. Die zweite Überzugsschicht besitzt im allgemeinen praktisch keine elektrische Leitfähigkeit, d.h. sie weist im eingebrannten Zustand einen spezifischen Widerstand von im allgemeinen über 10^9 Ohm.cm auf.

Die durch Elektrotauchlackierung aus dem Überzugsmittel (I) erhaltene Beschichtung dient insbesondere der Schutzwirkung gegen chemischen und korrosiven Angriff, so daß es vorteilhaft ist, möglichst die gesamte Oberfläche eines dreidimensionalen Substrats, beispielsweise einer Karosserie zu beschichten.

Die durch Elektrotauchlackierung aus dem Überzugsmittel (II) erhaltene farb- und/oder effektgebende und im eingebrannten Zustand elektrisch isolierende Beschichtung kann sich, aber muß sich nicht ganzflächig über das dreidimensionale Substrat erstrecken; eine mögliche Doppelbeschichtung ist entsprechend beispielsweise eine ganzflächige

erste Beschichtung durch Elektrotauchlackierung aus dem Überzugsmittel (I) und eine farb- und/oder effektgebende Beschichtung aus dem Überzugsmittel (II) durch Elektrotauchlackierung beispielsweise im wesentlichen nur an äußeren Bereichen, insbesondere sichtbaren Flächen eines dreidimensionalen Substrats, d.h. beispielsweise nicht in engen Hohlräumen einer Karosserie.

Anschließend erfolgt der Auftrag des Klarlacks. Die dritte Überzugsschicht wird aus einem üblichen flüssigen oder Pulverklarlack aufgebracht und beispielsweise bei Temperaturen von 80 bis 160°C eingebrannt. Gegebenenfalls können weitere Klarlackschichten aus dem gleichen oder davon verschiedenen Klarlacküberzugsmitteln aufgebracht werden. Erfindungsgemäß wird bevorzugt so gearbeitet, daß die Schichtdicke der transparenten Überzugsschicht oder die Gesamtschichtdicke mehrerer transparenter Überzugsschichten zwischen 40 und 80 μm , besonders bevorzugt zwischen 50 und 60 μm beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere von Kraftfahrzeuglackierungen mit im Vergleich zum Stand der Technik vergleichbarem Gesamteigenschaftsniveau sowie verbessertem Glanz und Decklackstand. Es hat sich gezeigt, daß hervorragende Eigenschaften durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise erzielt werden, obwohl diese den Wegfall von Füllerschichten ermöglicht. Trotz hoher Schichtdicke beim Klarlackauftrag sind die Gesamtschichtdicken der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierungen sehr gering. Sie liegen insbesondere bei 80 bis 110 μm und unterschreiten den Bereich üblicher Kraftfahrzeugerstlackierungen mit vergleichbar hoher Klarlackschichtdicke.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, bei dem auf einem elektrisch leitfähigen Substrat eine Grundierung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (I) elektrophoretisch aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem wäßrigen Überzugsmittel (II) aufgebracht und eingebrannt wird und diese mit einem oder mehreren Klarlacküberzügen versehen wird, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) als Überzugsmittel (I) ein solches verwendet, das zu einer im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähigen Grundierungsschicht führt,
 - b) die Basislackschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (II) durch elektrophoretische Abscheidung gebildet wird,
 - c) die Gesamttrockenschichtdicke der Klarlackschicht oder Klarlackschichten bei 40 bis 80 μm liegt und
 - d) die Gesamttrockenschichtdicke der Mehrschichtlackierung bei 80 bis 110 μm liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamttrockenschichtdicke der Klarlackschicht oder Klarlackschichten 50 bis 60 μm beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung von Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeugteilen durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Überzugsmittel (II) zur Herstellung der Basislackschicht ein anodisch abscheidbares Überzugsmittel verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierungsschicht in einer Trockenschichtdicke von 5 bis 15 μm und die Basislackschicht in einer Trockenschichtdicke von 10 bis 45 μm aufgetragen wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Klarlackschicht oder die Klarlackschichten unter Verwendung eines Pulverlacks hergestellt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02233A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B05D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B05D C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 203 975 (RICHARDSON EUGENE) 20 April 1993 see the whole document ---	1
A	EP,A,0 402 181 (NISSAN MOTOR) 12 December 1990 see the whole document ---	1
A	FR,A,2 335 270 (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 15 July 1977 see page 6, line 35 - line 38; claims ---	1,6
A	WO,A,86 03791 (BASF FARBEN & FASERN) 3 July 1986 see claims ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 1996

Date of mailing of the international search report

13. 09. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/02233

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,91 12899 (BASF LACKE & FARBEN) 5 September 1991 see the whole document ---	1
A	EP,A,0 548 845 (KANSAI PAINT CO LTD) 30 June 1993 see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02233

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5203975	20-04-93	WO-A- 9309191	13-05-93
EP-A-0402181	12-12-90	JP-A- 3012263	21-01-91
		US-A- 5108796	28-04-92
FR-A-2335270	15-07-77	JP-C- 1180978	09-12-83
		JP-A- 52074631	22-06-77
		JP-B- 58014266	18-03-83
		AU-B- 500684	31-05-79
		AU-B- 2060276	22-06-78
		CA-A- 1076064	22-04-80
		DE-A- 2657284	30-06-77
		GB-A- 1527310	04-10-78
		NL-A- 7614031	21-06-77
		US-A- 4139672	13-02-79
WO-A-8603791	03-07-86	DE-A- 3447257	26-06-86
		CA-A- 1277954	18-12-90
		EP-A- 0243357	04-11-87
		JP-T- 62501220	14-05-87
		US-A- 4818356	04-04-89
WO-A-9112899	05-09-91	DE-A- 4005961	29-08-91
		AT-T- 108703	15-08-94
		DE-D- 59102270	25-08-94
		EP-A- 0517707	16-12-92
		ES-T- 2061232	01-12-94
		JP-T- 5503113	27-05-93
EP-A-0548845	30-06-93	DE-D- 69212449	29-08-96
		JP-A- 5245427	24-09-93
		US-A- 5326596	05-07-94

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B05D7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B05D C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,5 203 975 (RICHARDSON EUGENE) 20.April 1993 siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP,A,0 402 181 (NISSAN MOTOR) 12.Dezember 1990 siehe das ganze Dokument ---	1
A	FR,A,2 335 270 (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 15.Juli 1977 siehe Seite 6, Zeile 35 - Zeile 38; Ansprüche ---	1,6
A	WO,A,86 03791 (BASF FARBEN & FASERN) 3.Juli 1986 siehe Ansprüche ---	1
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie: ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5.September 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13. 09. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,91 12899 (BASF LACKE & FARBEN) 5.September 1991 siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP,A,0 548 845 (KANSAI PAINT CO LTD) 30.Juni 1993 siehe das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02233

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5203975	20-04-93	WO-A- 9309191	13-05-93
EP-A-0402181	12-12-90	JP-A- 3012263	21-01-91
		US-A- 5108796	28-04-92
FR-A-2335270	15-07-77	JP-C- 1180978	09-12-83
		JP-A- 52074631	22-06-77
		JP-B- 58014266	18-03-83
		AU-B- 500684	31-05-79
		AU-B- 2060276	22-06-78
		CA-A- 1076064	22-04-80
		DE-A- 2657284	30-06-77
		GB-A- 1527310	04-10-78
		NL-A- 7614031	21-06-77
		US-A- 4139672	13-02-79
WO-A-8603791	03-07-86	DE-A- 3447257	26-06-86
		CA-A- 1277954	18-12-90
		EP-A- 0243357	04-11-87
		JP-T- 62501220	14-05-87
		US-A- 4818356	04-04-89
WO-A-9112899	05-09-91	DE-A- 4005961	29-08-91
		AT-T- 108703	15-08-94
		DE-D- 59102270	25-08-94
		EP-A- 0517707	16-12-92
		ES-T- 2061232	01-12-94
		JP-T- 5503113	27-05-93
EP-A-0548845	30-06-93	DE-D- 69212449	29-08-96
		JP-A- 5245427	24-09-93
		US-A- 5326596	05-07-94

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internati nale Patentklassifikation 6 : B05D 7/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38234 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. December 1996 (05.12.96)
(21) Internati nales Aktenzeichen: PCT/EP96/02233 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Mai 1996 (24.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 19 667.8 30. Mai 1995 (30.05.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HER- BERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAF- TUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Joachim [DE/DE]; Johann-Scheibler-Strasse 14, D-42897 Remscheid (DE). STRANGHÖNER, Dieter [DE/DE]; Hobeuken 36, D-45549 Sprockhövel (DE). ENGEL, Dieter [DE/DE]; Nettenberg 63, D-42349 Wuppertal (DE). KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauss-Allee 33, D-42289 Wuppertal (DE). KÜHHIRT, Walter [DE/DE]; Ackerstrasse 16, D-42857 Remscheid (DE). KIMPEL, Matthias [DE/DE]; Lin- denbergstrasse 11, D-58332 Schwelm (DE). SIEVER, Friedrich-Ludwig [DE/DE]; Obermauerstrasse 14, D-58332 Schwelm (DE). (74) Anwalt: HRABAL, Ulrich; Türk Gille Hrabal Leifert, Bruckn- erstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, SI, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: MULTI-COAT PAINTING PROCESS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MEHRSCICHTLACKIERUNG (57) Abstract A process for multi-coat painting in which a primer of an electrophoretically depositable aqueous coating agent (I) is electrophoretically applied to an electrically conductive substrate and then stoved, whereon a colouring and/or effect-producing paint undercoat made of an aqueous coating agent (II) is applied and stoved before it is coated with one or more clear lacquer topcoats, in which: a) the coating agent (I) used is one which provides an electrically conductive primer when stoved, b) the undercoat is provided by electrophoretic deposition from an electrophoretically depositable aqueous coating agent (II), c) the total dry coating thickness of the clear lacquer coat(s) is 40 t 80 µm, and d) the total dry coating thickness of the multi-coat paint 80 to 110 µm. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, bei dem auf einem elektrisch leitfähigen Substrat eine Grundierung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (I) elektrophoretisch aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf eine Farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem wäßrigen Überzugsmittel (II) aufgebracht und eingebrannt wird und diese mit einer oder mehreren Klarlacküberzügen versehen wird, wobei man a) als Überzugsmittel (I) ein solches verwendet, das zu iner im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähigen Grundierungsschicht führt b) die Basislackschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (II) durch elektrophoretische Abscheidung gebildet wird c) die Gesamttrockenschichtdicke der Klarlackschicht oder Klarlackschichten bei 40 bis 80 µm liegt und d) die Gesamttrockenschichtdicke der Mehrschichtlackierung bei 80 bis 110 µm liegt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		